

51

Int. Cl. 2:

F 01 N 3

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 49 825 A 1

11

# Offenlegungsschrift 26 49 825

21

Aktenzeichen:

P 26 49 825.9-43

22

Anmeldetag:

29. 10. 76

43

Offenlegungstag:

26. 5. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

24. 11. 75 USA 634985

54

Bezeichnung:

Segmentierte Umwandlungsvorrichtung mit auf drei Arten wirksamem Katalysator

71

Anmelder:

Ford-Werke AG, 5000 Köln

72

Erfinder:

Gandhi, Haren S., Dearborn Heights; Shelef, Mordecai, Southfield; Mich. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

DT 26 49 825 A 1

Patentansprüche

1. Umwandlungsvorrichtung mit auf drei Arten wirksamem Katalysator, g e k e n n z e i c h n e t durch ein Konvertergehäuse, ein Substratmaterial in dem Gehäuse zur Abstützung der Katalysatormaterialien darauf, einen Katalysator, bestehend aus Rhodium und/oder Iridium, der nur auf einem Anfangsteil des Substratmaterials abgeschieden ist und einen Katalysator, bestehend aus Platin und/oder Palladium, der nur auf einem letzteren Teil des Substratmaterials abgeschieden ist..
2. Umwandlungsvorrichtung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Substratmaterial aus einem monolytischen Katalysatorsubstrat besteht, wobei der Anfangsteil des Substratmaterials etwa ein Drittel seiner Länge in Richtung der hindurch strömenden Gase und der letztere Teil die restlichen zwei Drittel der Länge des Substratmaterials ausmachen.
3. Umwandlungsvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Substratmaterial aus zwei getrennten monolytischen Katalysatorsubstraten besteht, wobei das erste der Substrate den Anfangsteil des Substratmaterials definiert und das zweite der Substrate den letzteren Teil des Substratmaterials definiert.
4. Umwandlungsvorrichtung nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das zweite Substrat etwa das zweifache Volumen des ersten Substrats umfaßt.

5. Umwandlungsvorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das  
Substratmaterial aus einem pelletisierten Substrat-  
material besteht, wobei eine Siebanordnung in dem  
Konvertergehäuse verwendet wird, um das pelletisierte  
Substratmaterial in den Anfangsteil und den letzteren  
Teil zu unterteilen.
6. Umwandlungsvorrichtung nach Anspruch 5, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Volumen des  
pelletisierten Substratmaterials in dem letzteren  
Teil etwa das zweifache des Volumens des pelleti-  
sierten Substratmaterials in dem Anfangsteil umfaßt.

2649825

DR. A. KOHLER M. SCHROEDER  
PATENTANWÄLTE

TELEFON: 37 47 42  
TELEGRAMME: CARBOPAT MÜNCHEN

8 MÜNCHEN 40  
FRANZ-JOSEPH-STRASSE 48

US-802 - S/Ja

3

FORD-WERKE AG, KÖLN

Segmentierte Umwandlungsvorrichtung mit  
auf drei Arten wirksamem Katalysator

Gemäß der Erfindung wird eine Umwandlungsvorrichtung mit  
auf drei Arten wirksamem Katalysator zur gleichzeitigen  
Behandlung von Kohlenmonoxid (CO), unverbrannten Kohlen-  
wasserstoffen (KW) und Stickstoffoxiden (NO) angegeben,

die in einem Gehäuse

gekörtet werden. Die Umwandlungsvorrichtung umfaßt ein

Konvertergehäuse mit einem darin befindlichen Katalysator-

709821/0641

4

substrat. Ein Katalysator, bestehend aus Rhodium und/oder Iridium ist lediglich auf einem anfänglichen Teil des Katalysatorsubstrats abgeschieden. Ein Katalysator, bestehend aus Platin und/oder Palladium ist lediglich auf einem letzten Teil des Substrats abgeschieden. Das Rhodium und Iridium sind unter stöchiometrischen oder geringfügig oxidierenden Bedingungen hinsichtlich der Herbeiführung einer Reduktion von NO und einer Oxidation eines Teils oder des gesamten CO wirksam. Das Platin und Palladium sind unter diesen Bedingungen wirksam zur Oxidation von KW und irgendwelchem CO, das auf dem Rhodium und Iridium nicht oxidiert worden war.

Rhodium und Iridium sind bekannte Katalysatoren, und es ist bekannt, daß sie selektiv hinsichtlich der Reduktion von NO durch CO in einer Umgebung sind, wo die Summe der vorliegenden oxidierenden Spezies, nämlich CO und O<sub>2</sub>, etwas größer ist, als die Summe der vorliegenden reduzierenden Spezies, nämlich CO, H<sub>2</sub> und KW. Daß Rhodium und Iridium selektiv sind, bedeutet, daß sie NO zu N<sub>2</sub> anstatt zu Ammoniak NH<sub>3</sub> reduzieren. Im allgemeinen werden unverbrannte Kohlenwasserstoffe, die über Rhodium und Iridium wandern, nicht durch diese Materialien oxidiert. Im wesentlichen findet auf diesen Materialien folgendes statt, nämlich NO und CO werden auf angrenzenden Stellen chemisorbiert, und der Sauerstoff des NO wird von dem CO oder H<sub>2</sub> aufgenommen, um dadurch insgesamt ein Molekül Stickstoffgas je zwei Moleküle gebildetem Kohlendioxid zu bilden.

Auf den meisten Grundmetall- oder Edelmetallkatalysatoren erfordert die NO-Reduktion eine gesamtreduzierende Atmosphäre, nicht eine oxidierende oder geringfügig oxidierende Atmosphäre, wie sie bei Rhodium und Iridium toleriert werden

5

kann. Der Grund dafür, daß diese anderen Katalysatoren eine reduzierende Atmosphäre erfordern, geht auf die bevorzugte Oxidation von CO durch irgendwelchen in dem Abgasstrom vorliegenden Sauerstoff zurück. Diese bevorzugte Oxidation läßt das NO unumgesetzt. Somit muß, wenn die meisten der allgemein bekannten Grund- oder Edelmetallkatalysatoren verwendet werden und eine NO-Reduktion erwünscht ist, der dem Katalysator zugeführte Abgasstrom netto reduzierend sein, indem die oxidierenden Spezies NO und O<sub>2</sub> etwas weniger als die Summe der reduzierenden Spezies CO, H<sub>2</sub> und KW sind.

Bei einer Anwendung, wo ein Katalysator zur Behandlung von Autoabgas zur gleichzeitigen Reduzierung von NO, CO und KW verwendet wird, besteht eine Ausführungsform darin, daß die selektiven Metallkatalysatoren Rhodium und Iridium zusammen mit Platin und/oder Palladium zugesetzt werden. Diese Materialien werden gleichmäßig über die Länge des Katalysatorsubstrats entweder durch Imprägnieren oder aufeinanderfolgende Imprägnierung aus deren Salzlösungen in bekannter Weise abgeschieden. Es ist notwendig, Platin und/oder Palladium einzuarbeiten, da Rhodium und/oder Iridium nicht die gewünschte Aktivität für die KW-Oxidation besitzen. Jedoch wird in einem Katalysator, in dem Rhodium, Iridium, Platin und Palladium in einer im allgemeinen gleichmäßigen Art über die gesamte Ausdehnung des Substrats abgeschieden sind, die Selektivität von Rhodium und Iridium hinsichtlich der Reduktion von NO in einer geringfügig oxidierenden Umgebung nicht voll ausgenutzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß NO, CO und O<sub>2</sub> Moleküle auf allen Stellen, gleich ob selektiv oder nicht selektiv,

Moleküle, welche auf Platin- oder Palladiumstellen auftreten, durch CO nicht selektiv reduziert und würden einfach die katalytische Aktivität dieser Stellen hinsichtlich der Oxidation von KW und CO wirkungslos machen.

6

Die Erfindung betrifft eine katalytische Umwandlungsvorrichtung und insbesondere eine Umwandlungsvorrichtung mit in drei Arten wirksamem Katalysator, wobei NO, CO und KW gleichzeitig darin behandelt werden.

Nach den Lehren der Erfindung umfaßt eine Umwandlungsvorrichtung mit auf drei Weisen wirksamem Katalysator, ein Konvertergehäuse und eine Substrateinrichtung in dem Gehäuse, um die Katalysatormaterialien darauf zu halten. Ein Katalysator aus der Gruppe von Rhodium und Iridium ist lediglich auf einem anfänglichen Teil der Substrateinrichtung abgeschieden, der als erster die Abgase aufnimmt. Ein Katalysator, bestehend aus Platin und/oder Palladium ist lediglich auf einem letzteren Teil der Substrateinrichtung abgeschieden. Im allgemeinen stellt der anfängliche Teil der Substrateinrichtung etwa ein Drittel des Volumens der Substrateinrichtung dar, und der letztere Teil der Einrichtung stellt dessen restliches Volumen dar.

Der anfängliche Teil der Umwandlungsvorrichtung behandelt die Abgase, um NO zu  $N_2$  zu reduzieren und einen Teil oder die Gesamtmenge des CO zu  $CO_2$  zu oxidieren. Der letztere oder spätere Teil der Umwandlungsvorrichtung oxidiert KW und irgendwelches verbliebenes CO.

Nachfolgend werden die Zeichnungen beschrieben, in denen die Figuren 1, 2 und 3 schematische Zeichnungen der gemäß den Lehren der Erfindung ausgebildeten katalytischen Umwandlungsvorrichtung und die Figuren 4 und 5 graphische Darstellungen von an Abgasströmen erhaltenen Daten, die durch Iridium allein im Fall von Figur 4 und durch eine Umwandlungsvorrichtung gemäß den Lehren der Erfindung im Fall von Figur 5 behandelt wurden, wiedergegeben.

Im folgenden wird eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung beschrieben.

In Figur 1 ist eine allgemein mit dem Bezugszeichen 10 bezeichnete Umwandlungsvorrichtung mit auf drei Arten wirksamem Katalysator wiedergegeben, die ein Konvertergehäuse 11 und darin eine Substrateinrichtung 12 aufweist. Die Substrateinrichtung ist in einen Anfangsteil unterteilt, der sich über etwa ein Drittel der Länge des Substrats in der Richtung, in der die Gase durch das Konvertergehäuse wandern, wie durch Pfeil A angegeben, erstreckt. Die restliche Länge des Substrats bildet den letzteren Teil des Substrats.

Ein aus der Gruppe von Rhodium und Iridium ausgewählter Katalysator, ist lediglich auf dem Anfangsteil der Substrateinrichtung 12 abgeschieden. Rhodium und Iridium können selbst einzeln vorliegen oder beide Materialien können vorliegen. Diese Materialien können in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-% des Substrats, auf dem sie abgeschieden sind, vorliegen. Der letztere Teil des Katalysatorsubstrats 12 weist einen Katalysator aus der Gruppe von Platin und/oder Palladium darauf abgeschieden auf. Wiederum können Platin und Palladium dort einzeln oder in kombinierter Form vorliegen. Diese Materialien können in einer Menge entsprechend 0,1 bis 0,5 Gew.-% des Substratteils auf dem sie vorliegen, vorhanden sein.

Figur 2 zeigt eine andere Ausführungsform einer Umwandlungsvorrichtung mit auf drei Arten wirksamem Katalysator, die durch das Bezugszeichen 20 wiedergegeben ist. Diese Katalysator-

umwandlungsvorrichtung besteht aus einem ersten Katalysatorsubstrat 22 und ein zweites Katalysatorsubstrat 23 mit einem Raum 24 dazwischen aufweist. Das erste Katalysatorsubstrat 22 definiert



8

den Anfangsteil des Substrats und weist einen Katalysator aus der Gruppe von Rhodium und/oder Iridium darauf abgeschieden auf. Das zweite Katalysatorsubstrat 23 bildet den letzteren Teil des Substrats, der durch einen gewissen Abstand von dem ersten Katalysator getrennt ist, um erneutes Vermischen und falls notwendig, mit sekundärem Sauerstoff zu ermöglichen. Dieses zweite Substrat weist einen darauf abgeschiedenen Katalysator aus Platin und/oder Palladium auf.

In Figur 3 ist eine Umwandlungsvorrichtung mit pelletisiertem in drei Richtungen wirksamen Katalysator allgemein mit dem Bezugszeichen 30 bezeichnet. Diese Umwandlungsvorrichtung mit pelletisiertem Katalysator besitzt ein Konvertergehäuse 31, das in einen Anfangsanteil und einen späteren oder letzteren Anteil durch Siebe 32, 33 und 34 unterteilt ist.

Zwischen den Sieben 32 und 33 in dem Konvertergehäuse 31 befindet sich ein pelletisiertes Katalysatorsubstratmaterial 35, um das Substrat für diesen Teil des Konverters zu begrenzen.

Dieser Anfangsteil des Substrats wurde mit Rhodium-und/oder Iridiumkatalysator behandelt. Zwischen den Sieben 33 und 34 befindet sich ein pelletisiertes Katalysatormaterial 36. Dieser pelletisierte Katalysator enthält darauf ein Platin- und/oder Palladiumkatalysatormaterial.

Die Katalysatormaterialien, nämlich das Platin, Palladium, Rhodium und Iridium, können auf ihren entsprechenden Substraten oder einzelnen Teilen eines einzigen Substrats oder Pellets durch irgendwelche beliebigen bekannten Verfahren zur Abscheidung derartiger Katalysatormaterialien abgeschieden werden. Beispielsweise können diese Materialien durch aufeinanderfolgende Imprägnierung oder gleichzeitige Imprägnierung bzw. Coimprägnierung, wie beispielsweise allgemein in der US-PS 3 819 536 bzw. der deutschen Patent-

## 9

anmeldung P 25 26 385.8 beschrieben, abgeschieden werden.

Im folgenden wird auf Figur 4 Bezug genommen. Diese Figur erläutert den Einfluß des Luft-Brennstoffverhältnisses eines Brennstoffgemischs, das in einem Innenverbrennungsmotor verbrannt wird, auf die Wirksamkeit der NO, CO, KW Umwandlung, wenn ein Iridiumkatalysator selbst verwendet wird. Unter diesen Bedingungen wird 0,6 Gew.-% Iridiumkatalysator auf ein Substrat gebracht und mit einem simulierten Abgasstrom, der CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und N<sub>2</sub> enthielt, bei einer Raumgeschwindigkeit von 60 000 h<sup>-1</sup> (60 000 hr<sup>-1</sup> S.V.) bei 440°C behandelt.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß Iridium keine sehr gute Arbeit hinsichtlich der KW-Beseitigung liefert. Aus der graphischen Darstellung ergibt sich auch, daß das Iridium recht gute Arbeit hinsichtlich der NO-Reduktion bei beliebigem Redoxpotential über 0,9 leistet, was anzeigt, daß man auf der mageren oder brennstoffarmen Seite arbeiten kann und noch eine wirksame Behandlung von NO erreicht. Rechts bei stöchiometrischen Bedingungen, wo das Redoxpotential 1,0 ist, erreicht die NO-Umwandlung 90 %.

Im folgenden wird nun auf Figur 5 Bezug genommen, welche die Wirkung des Luft-Brennstoffverhältnisses auf eine Umwandlung von NO, CO, KW für einen kombinierten Katalysator erläutert, in dem der Anfangsteil des Katalysators aus 0,4 Gew.-% Iridium gebildet ist und der letztere Teil des Katalysators 0,35 Gew.-% Platin und Palladium in einem Verhältnis von Platin zu Palladium von etwa 2 zu 1 ent-

halten. Die Katalysatoranteile wurden aufeinanderfolgend angeordnet und an der gleichen Stelle, wie bei dem Iridiumkatalysator allein beschrieben, behandelt.

## 10

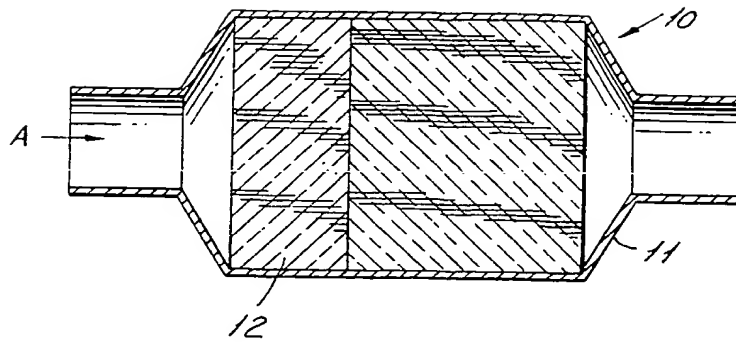
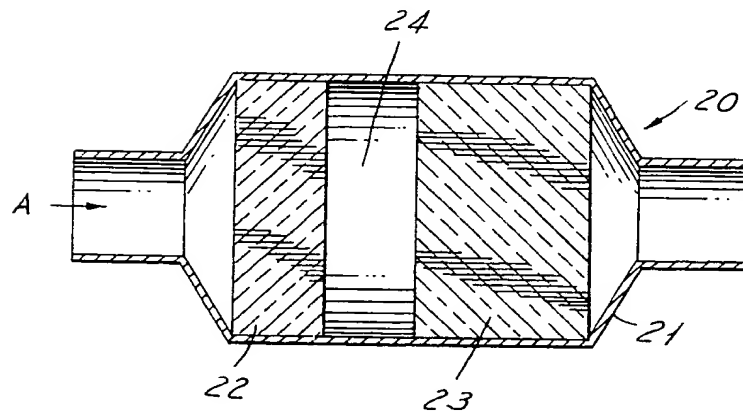
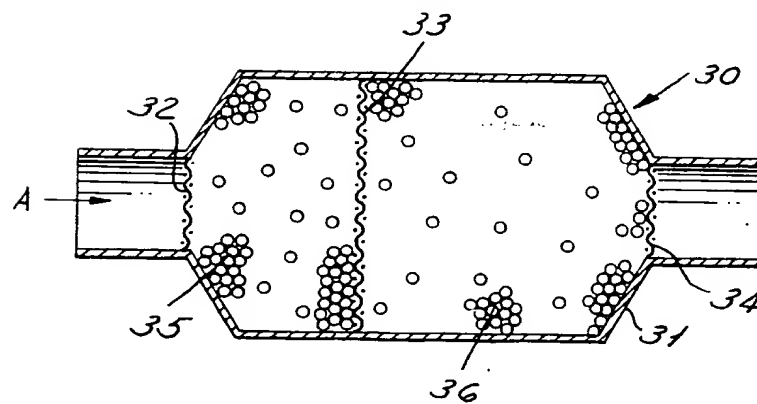
Aus Figur 5 ist nun ersichtlich, daß die KW-Umwandlung außerordentlich gut ist und das sie erheblich über diejenige gesteigert ist, die auf Iridium allein erhalten wurde. Das kombinierte Katalysatorsystem ist noch zu etwa 80 % wirksam zur Umwandlung von NO bei einem Redoxpotential unterhalb 0,9 bis herunter zu etwa 0,87. Der Katalysator ist auch äußerst selektiv, indem die Umwandlung von NO zu Stickstoffgas anstatt zu Ammoniak  $\text{NH}_3$  führt. Die Figur erläutert auch, daß man eine Umwandlung sämtlicher Materialien im stationären Zustand von mehr als 80 % über eine Fensterbreite von 0,23 Einheiten des Verhältnisses A/F oder bei einem Redoxpotential von 0,56 erhalten kann. Es sei bemerkt, daß die Einarbeitung der sauerstoffspeichernden Komponente in den auf drei Arten wirkenden Katalysator bzw. Dreiwegkatalysator (sh. Patentanmeldung P 26 38 265.0), das in drei Richtungen wirksame Selektivitätsfenster während kurzer magerer und reicher Übergänge weiter ausdehnt. Wenn ein derartiges kombiniertes Katalysatorsystem verwendet wird, hat man eine weite Grenze, über die eine Luft-Brennstoffkontrollvorrichtung das dem Motor zugeführte Luft-Brennstoffverhältnis steuern kann und noch eine geeignete Umwandlung des in dem Abgasstrom enthaltenen KW, CO und NO erreicht wird. Rhodium arbeitet in der gleichen Weise wie Iridium.

Das Katalysatorsystem der Erfindung ermöglicht die bevorzugte Reduktion von NO durch CO in dem Anfangsteil der Katalysatorumwandlungseinrichtung in einer eng stöchiometrischen Umgebung. CO und KW werden auf dem Anfangskatalysator partiell oxidiert und werden dann auf dem hinteren oder rückwärtigen Teil, der das Platin und/oder Palladium enthält, voll oxidiert. Die Struktur der Erfindung ermöglicht auch eine wirksamere Verwendung der weniger reichhaltigen Metalle Iridium und Rhodium und ermöglicht, daß sie ihre Wirksamkeit in der kleineren Frontzone der Umwandlungsvorrichtung ausüben, anstatt daß die Materialien durch das gesamte Katalysatorsub-

strat dispergiert werden, wodurch deren Gesamtwirksamkeit erhöht wird.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne darauf begrenzt zu sein.

-13-

FIG. 1FIG. 2FIG. 3

709821/0641

US-802

FORD-WERKE AG

FIG. 4

Wirkung des A/F Verhältnisses auf die Umwandlungswirksamkeit von NO, CO, KW für Iridiumkatalysator allein

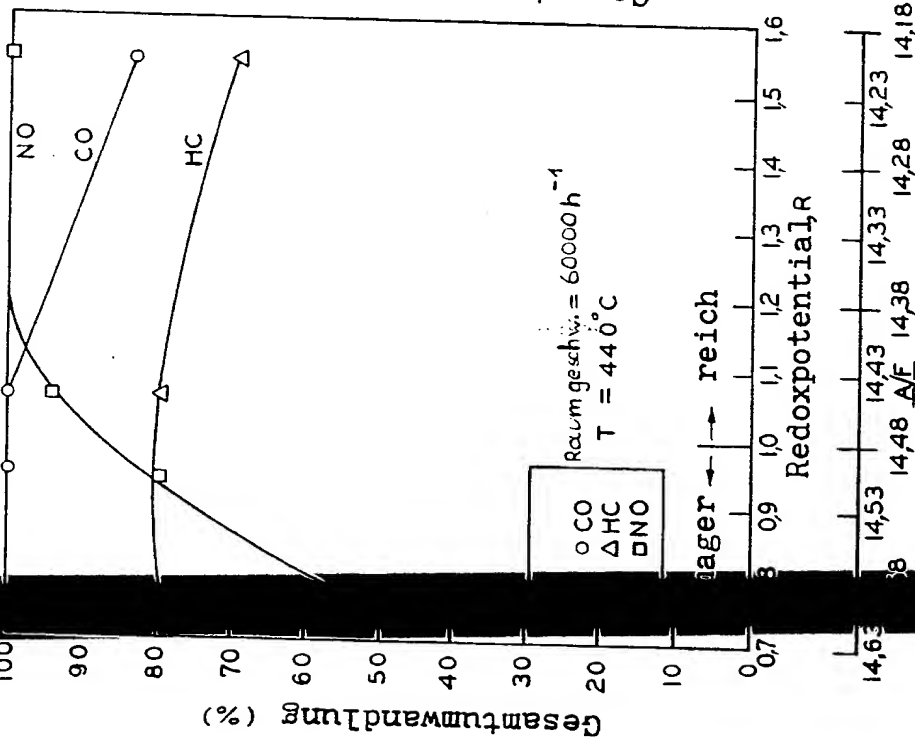
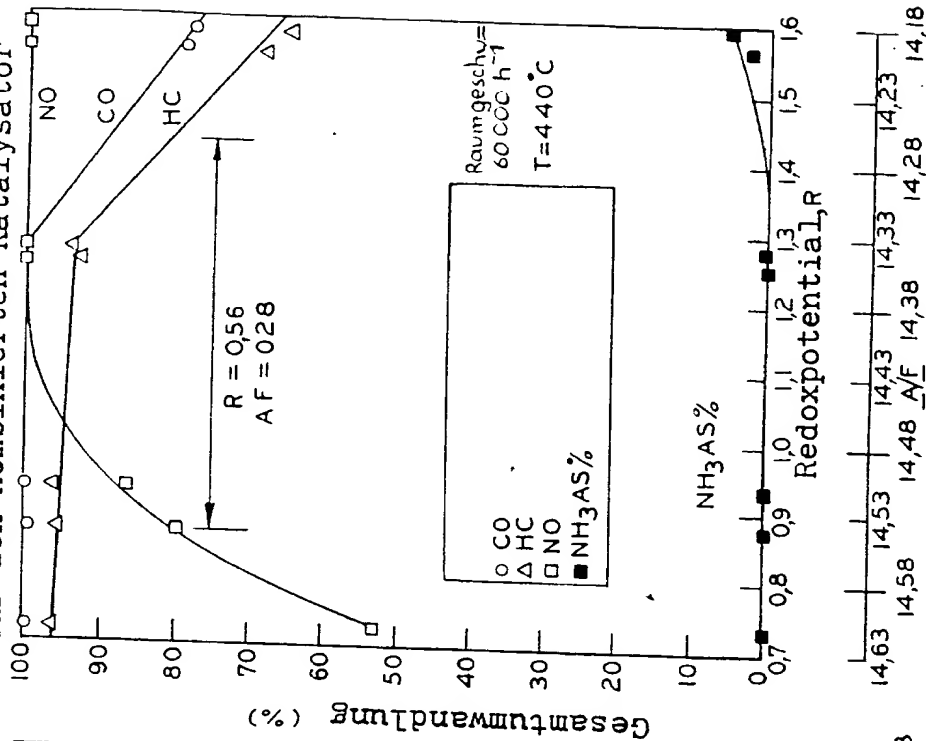


FIG. 5

Wirkung des A/F Verhältnisses auf die Umwandlungswirksamkeit von NO, CO, KW für den kombinierten Katalysator



709821/0641